



TITLE:

# 界面張力の数理物理的描像: マクロとミクロの視点から (非線形現象の数理解析と実験解析)

AUTHOR(S):

北畑, 裕之

---

CITATION:

北畑, 裕之. 界面張力の数理物理的描像: マクロとミクロの視点から (非線形現象の数理解析と実験解析). 数理解析研究所講究録 2011, 1748: 1-23

ISSUE DATE:

2011-07

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/171089>

RIGHT:

## 界面張力の数理解析的描像:マクロとミクロの視点から

千葉大学大学院理学研究科/JST さきがけ 北畑 裕之\* (Hiroyuki KITAHATA)  
Department of Physics, Graduate School of Science,  
Chiba University, and PRESTO, JST

### 1 はじめに

表面張力というと多くの人が思い浮かべるのが、コップの縁より水が盛り上がってもこぼれないというイメージであろう。あるいは、アメンボが水面に浮いて動けるのが表面張力のおかげであるということもよく知られている。そのような現象のほかに、表面張力にどんな重要性があるのか、表面張力を考えることで何がおもしろいのかと思われる方も多いかもしれない。しかし、物質の界面というのは、思いのほかいろいろな場面で重要な役割を果たしている。

日常生活の中で、表面張力が重要な役割を果たす内容として、医薬品・化粧品関係があげられる。たとえば、コンタクトレンズの表面は水に濡れないといけなないので水との界面張力が重要になってくる。肺は数  $\mu\text{m}$  の小胞がたくさん集まった構造をしているが、その中に水がたまず、空気が入っていくのも粘液が界面張力を下げているからだと言われている。もちろん化粧品も肌にうまくなじまないといけなないので表面張力などをうまく調整することが重要である。医薬品・化粧品だけではなく、さまざまな産業でうまく利用されている。

歴史をさかのぼると、表面張力(界面張力)に関する研究は、18世紀にはすでに始められていた。ここで、ひとつ注意であるが、界面張力と表面張力は異なるものではなく、実は同じものである。歴史的に、界面張力(interfacial tension)とは、液体/液体、あるいは液体/固体、固体/固体の境界に関して、表面張力(surface tension)とは、気体/液体、または気体/固体の境界、つまり表面、に関して使われることが多い。そこで今後は、すべて「界面張力」という用語を用いることにする。歴史的な話に戻ると、界面張力という概念の発見は、ラプラス(Laplace)、ヤング(Young)らまでさかのぼる。彼らによって、界面張力とは「界面をできるだけ小さくする力」であるということが見出された。

彼ら以降も、界面張力に関してさまざまな研究がなされ、平衡系における界面張力の物理的な記述についてはほぼ完成された理論がある。それに対し、非平衡系、不均一系における界面の取り扱いについての理論はまだ確立されていない。しかし、現実の系を考える

---

\*e-mail: kitahata@physics.s.chiba-u.ac.jp

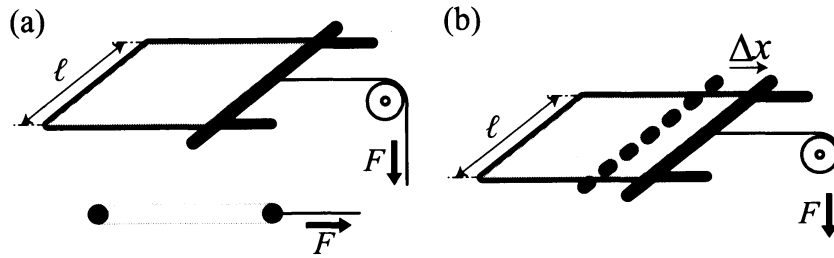


図 1: 界面張力のマクロな定義. (a) 図のような系を考えると力  $F$  は界面の長さ  $\ell$  に比例する. その比例係数が界面張力  $\gamma$  である. (b) 力  $F$  を加えながら  $\Delta x$  だけ移動させるときを考えると, 仕事求められる.

と時間的に変化する系, 不均一な系がほとんどであり, また, その性質を調べることは, さまざまな分野において重要なことである. 近年, ノーベル賞受賞者であるフランスのドジャン (de Gennes) らは, 主に非平衡な系において起こるさまざまな現象について物理的なアプローチをし, 本を出版した [1]. その中で, さまざまな界面現象について主にオーダーエスティメーションの方法を用い, マクロスコピックな量を用いて物理的に記述している. しかし, 彼らは, 動的な現象, たとえば界面張力により引き起こされる対流, すなわちマランゴニ (Marangoni) 対流, についてはほとんど言及していない. マランゴニ対流自体は 19 世紀にはその存在が知られており, 温度差, または界面活性のある物質の濃度差に起因する界面張力差によって引き起こされる [2] ものであるが, その理論的な取り扱いが困難である. 固定した境界条件のもとでは, 近似を用いた理論計算や数値計算によって流れの様子を知ることができるが, 移動境界の条件を課すと非常に難しい問題となる.

このように非平衡系における界面張力の話にはまだ未解決な問題も多い. ここでは, どのような条件のもとで適用できるか, マクロなスケール, ミクロなスケールでどのように考えられるかを意識しながら, これまでに確立されているさまざまな議論をたどってみたい.

## 2 平衡系での界面張力

### 2.1 界面張力の定義

界面張力のもっとも簡単, かつ分かりやすい定義は, 「界面の単位長さ当たりにかかる力」である [1, 3, 4]. 図 1 のような状況を考えればわかりやすい. 幅が  $\ell$  のコの字型の枠の上に, 自由に動く棒を載せ, その間に液体の薄膜を作る. このときに, 自由に動く棒にかかる力  $F$  はコの字型の枠の幅  $\ell$  に比例する. この場合には, 界面の長さはほぼ  $2\ell$  になる<sup>1</sup>. その比

<sup>1</sup>現在考えているのは薄膜であるが, 薄膜には気界面が裏表の 2 枚ある. これを考慮すると界面の長さは  $2\ell$  になる.

例係数が界面張力  $\gamma$  である。すなわち

$$F = 2\gamma\ell. \quad (1)$$

この議論より界面張力の単位は  $[\text{N/m}]$  であることがわかる。

この「単位長さあたりの力」の議論を用いてもう一つの界面張力の定義を導くことができる。今、自由に動く棒を  $\Delta x$  だけ力の向きに動かしたとしよう。そのために必要な仕事  $\Delta W$  は

$$\Delta W = F\Delta x, \quad (2)$$

となる。式(1)を用いると、

$$\Delta W = 2\gamma\ell\Delta x = \gamma\Delta S, \quad (3)$$

と書くことができる。ただし、ここで  $\Delta S$  は  $\Delta x$  だけ棒を移動させたときに増えた界面の面積である<sup>2</sup>。この仕事は準静的に行われたとすると<sup>3</sup>、棒を動かすことによって行った仕事がすべて、膜にためられる<sup>4</sup>。そのように考えると、界面張力とは単位面積あたりの界面にためられるエネルギー、あるいは、単位面積だけ界面を作るために必要なエネルギーとして定義できる。この考え方を用いると、界面張力の単位は  $[\text{J/m}^2]$  である。一見すると、 $[\text{N/m}]$  と  $[\text{J/m}^2]$  は異なる単位のように思えるが、簡単な単位の変換計算により同じであることが示される。

確かにこのように考えると、コップの上で膨らむ水も理解できる。重力がない状態であれば、液体は弾性がないので、球状になるのが一番安定である。実際、宇宙船内の無重力状態では、水が球状になっているのが観察されている。しかし、地上では重力に縛られているため、球になると重力エネルギーを損ずる。そのため、コップに入れた水は球にはなれないが、コップの体積よりも多めに入れても、こぼれるためには一瞬表面積をふやさなければならず、エネルギー的に損であるため、コップの上で丸くなってこぼれないのである。実際に重力と界面張力がどのように競合するのか考えてみよう。重力はおもに特徴的な距離  $\ell$  の3乗にスケールするが、界面張力は  $\ell$  の1乗にスケールする。これらがほぼ同じになる  $\ell$  を求めると

$$\rho g \ell^3 = \gamma \ell, \quad (4)$$

より、

$$\ell = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}, \quad (5)$$

が得られる。ただし、 $\rho$  は密度、 $g$  は重力加速度の大きさである。このようにして求められた  $\ell$  をよく  $\ell_c$  と書き、キャピラリ長 (capillary length) と呼ぶ。キャピラリ長よりも大きなスケールでは重力が支配的になり、キャピラリ長よりも小さなスケールでは界面張力が支配的になるというおおまかな指標として用いられている。

<sup>2</sup> 界面の面積も裏表で2倍あることに注意する。

<sup>3</sup> この場合だと、 $F$  よりもほんのわずかに大きな力  $F + \Delta F$  を一瞬加え、そのあとは  $F$  でひっぱりつづけ、最後に  $F - \Delta F$  の力に下げて棒の動きを止めるなどの操作を考える。そもそも想像上でしか考えられないやり方である。

<sup>4</sup> そうでなければ、薄膜内で対流が起きて、粘性散逸により熱になってしまう。

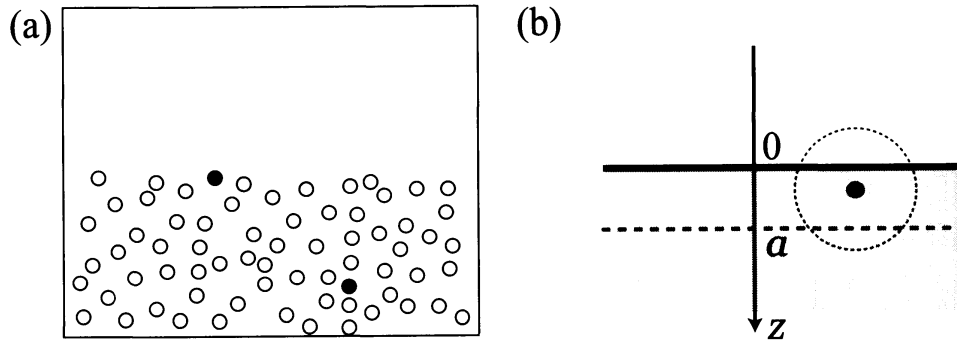


図 2: ミクロな描像でみたときの界面張力. (a) 界面付近にある分子 (黒丸) は, バルク中にある分子 (グレーの丸) よりも, 近接する粒子数が少ないため, 引力相互作用による安定化のエネルギーが小さくなる. それが界面張力の起源である. (b) エネルギーを具体的に計算することによる界面張力の定義. 界面を  $z = 0$  とし, バルクの向きが正になるように  $z$  軸をとる. 半径  $a$  の球内にある粒子と引力的相互作用をすると考える.

## 2.2 界面張力のミクロな描像

このように考えると, 界面張力の概念はマクロなスケールでは矛盾なく説明できることがわかる. それでは, 分子などミクロなスケールで考えると界面張力はどのように説明できるのだろうか?

ここでは気体と液体の界面を考えよう. ミクロなスケールでは, 界面は図 2(a) にあるように分子の密度が高い領域と薄い領域の境界であると考えられる. 分子同士は電氣的に引力的な相互作用を持つことが一般的である. 分子がイオンになっていればクーロン力が働くし, イオン化していない分子であっても分極しているような分子であれば, 双極子-双極子相互作用が働く. 分極していないような分子でも誘起双極子-双極子相互作用により, 引力的な力が働く. もちろん分子サイズくらいの距離以下まで近づくと排除体積効果により斥力的な相互作用も働くが, ある程度離れれば引力的相互作用を及ぼすものが多い. 誘起双極子-双極子相互作用と斥力相互作用を合わせて, 二分子間の相互作用をモデル化したものがファンデアワールス (van der Waals) 相互作用である [5]. このような引力相互作用があると, バルク中にある粒子 (図 2(a) 中のグレーの丸) のほうが, 界面近くにある粒子 (黒い丸) より多くの粒子と相互作用できるため, より安定になる. 逆にいうと界面近くにある粒子は, 界面の側からの引力的な相互作用がない分エネルギー的に損をしていることになる. これが界面張力の起源である.

もう少し具体的に式を用いて考えてみる. 図 2(b) のような系を考えよう. 今, 分子が粒子的であると考え, バルク中ではある距離  $a$  内にある分子とのみ引力的な相互作用が働くとする. 引力的な相互作用の大きさは距離  $a$  内にある限りは一定で  $-\epsilon$  であるとする. また,

排除体積の効果を考えなければ、液体中の分子の数密度を  $n$  とおくと、一分子あたり

$$u = -\frac{4}{3}\pi a^3 n \epsilon, \quad (6)$$

だけ引力相互作用によりエネルギー的に得をする。体積を  $V$  として、系全体で考えると、ダブルカウンティングを考慮して

$$U = \frac{nVu}{2} = -\frac{2}{3}\pi a^3 n^2 \epsilon V, \quad (7)$$

だけエネルギーは下がる。

ところが、このバルクの体積が有限で界面があったとする。このとき、界面からの距離が  $z (z \leq a)$  の位置にある分子は

$$\tilde{V}(z) = \int_z^a \pi \left( \sqrt{a^2 - z'^2} \right)^2 dz' = \frac{\pi}{3} (a - z)^2 (2a + z), \quad (8)$$

の体積中にある粒子から引力的な相互作用を得られない。よって、一分子あたりのエネルギーの損  $\Delta u(z)$  は、

$$\Delta u(z) = \epsilon n \tilde{V}(z) = \frac{\pi n \epsilon}{3} (a - z)^2 (2a + z), \quad (9)$$

となる。界面の面積を  $S$  とすると  $z = z \sim z + \Delta z$  の間に  $nS\Delta z$  個の分子があることになるので、全体のエネルギーの損は

$$\tilde{U} = S \epsilon n^2 \int_0^a \tilde{V}(z) dz = \frac{\pi}{4} S n^2 \epsilon a^4, \quad (10)$$

となる。この  $\tilde{U}$  は面積に比例するので、系全体のエネルギーは

$$E = U + \tilde{U} = k_V V + k_S S, \quad (11)$$

と書ける。この  $k_S$  にあたるのが界面張力  $\gamma$  である<sup>5</sup>。すなわち、

$$\gamma = \frac{\pi}{4} n^2 \epsilon a^4. \quad (12)$$

$n$  は [1/体積] の、 $\epsilon$  は [エネルギー] の、 $a$  は [長さ] の次元をもっているの、 $\gamma$  の次元は [エネルギー/面積] となり、界面張力の次元と一致していることもわかる。

<sup>5</sup>それに対して、 $k_V$  にあたるのが化学ポテンシャル (chemical potential) である。

## 2.3 表面張力と圧力

前節に示したように表面張力はまわりの分子との相互作用により考えることができる<sup>6</sup>。そこで、前節で議論したエネルギーを使って界面張力と圧力との関係を考える。今、系は平衡状態、つまり時間的に変化しないような状況にあるとし、分子間の相互作用については前節と同じような状況（つまり距離  $a$  内にあればエネルギーが  $-\epsilon$  となる）を考えよう。相互作用エネルギーがバルク中と界面近くで変わるため、分子が感じる相互作用によるエネルギーは  $z$  の関数として  $\Phi(z)$  と書ける。前節で計算した結果を利用すると、 $0 \leq z \leq a$  のとき、

$$\Phi(z) = n\epsilon\tilde{V}(z) = \frac{\pi n\epsilon}{3} (a-z)^2 (2a+z), \quad (13)$$

となる。分子の質量を  $m$ 、界面からの距離が  $z$  の位置での分子の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向の速度をそれぞれ  $v_x(z)$ ,  $v_y(z)$ ,  $v_z(z)$  とする。バルク中では等方的になるので  $z > a$  では  $v_x(z) = v_y(z) = v_z(z) = v_0$  とできる。このとき、エネルギーのバランスを考えると

$$\frac{3m}{2}v_0^2 = \Phi(z) + \frac{m}{2} [(v_x(z))^2 + (v_y(z))^2 + (v_z(z))^2]. \quad (14)$$

また、気体分子運動論から  $i$  軸 ( $i = x, y, z$ ) に垂直な面にかかる圧力  $P_i(z)$  は

$$P_i(z) = nm (v_i(z))^2, \quad (15)$$

と書ける<sup>7</sup>。バルク中の圧力を  $P_0$  とすると、 $z \geq a$  ではバルク中と変わらないので、 $P_x(a) = P_y(a) = P_z(a) = P_0$  となる。また、 $z$  方向の圧力は  $z$  によって変化しない。仮に  $P_z$  が  $z$  に依存するならば、 $z$  方向に流れが生じてマクロな運動が生じてしまうからである。<sup>8</sup> よって、 $P_z(z) = P_0$  となる。また、 $x$  方向と  $y$  方向は対称であるため、 $P_x(z) = P_y(z) = P_t(z)$  とおく。すると、式 (14), (15) より

$$P_0 = n\Phi(z) + P_t(z). \quad (17)$$

<sup>6</sup> 力として考えるとすると、界面から十分距離が離れたところにいる分子は、周囲にいる粒子から均等に力を受けている。ところが、界面近くの分子について考えると界面に直交する方向に関しては力のバランスが崩れ、界面近くではバルクの方に力を受けることになる。これが圧力と界面張力を関係づけているが、界面が静止しているということは力はバランスしていなければいけないので議論がおかしくなる。実際はこのバランスを取るために界面での密度などが変調を受けていると考えられるが、ここでは力を使った議論はしないことにする [6]。

<sup>7</sup>  $\Delta S$  の面積を持つ面に  $\Delta t$  の間に衝突する分子の数は  $n\Delta S v_i(z)\Delta t/2$  であり、一つの分子あたり  $mv_i - (-mv_i) = 2mv_i$  だけの力積を与えるので、 $\Delta t$  間に受ける力積は

$$F\Delta t = nm\Delta S (v_i(z))^2 \Delta t, \quad (16)$$

となる。圧力は単位面積当たりにかかる力なので、上式より求められる。

<sup>8</sup> 分子同士に働く力として考えた時に、界面が静止していることと、分子に働く界面に垂直な方向の力のバランスが崩れているように見える矛盾があることを先に述べた。「マクロに見て時間変化しない」ことを圧力というマクロな物理量に押し込めるためにこのように定義すると言う方が正しいかもしれない。実際には、界面近くで密度が一定でなくなり、密度が増減することによって法線方向の圧力の一様性が保たれていると考えるほうがよいと思われる。

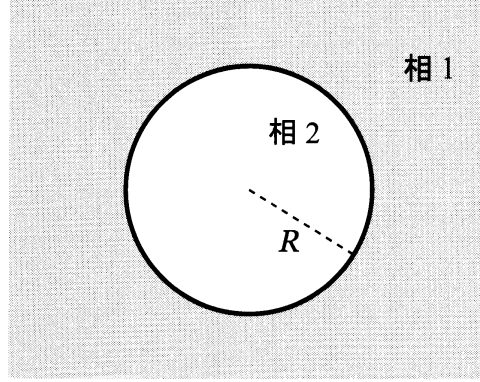


図 3: ラプラス圧の模式図. この場合, 相 1 の圧力よりも相 2(液滴内部) の圧力のほうが高くなる.

これより,

$$\int_0^\infty (P_0 - P_t(z)) dz = n \int_0^a \Phi(z) dz = n^2 \epsilon \int_0^a \tilde{V}(z) dz = \frac{\pi}{4} n^2 \epsilon a^4 = \gamma, \quad (18)$$

となり, 界面張力とは圧力の非等方性に起因するものだと考えることができる. 式 (18) はバックカー (Bakker) の式として知られている. このバックカーの式は, 一般的には界面付近の領域のトータルの運動量の保存から導かれる [3, 6].

## 2.4 ラプラス圧

界面張力と関係して議論される量にラプラス圧 (Laplace pressure) がある [1, 3, 4, 7]. これは, 後で非平衡状態のときについて考えるが, まずは平衡状態にある時を考えよう. 実際にはどんな形の界面でもよいのだが, 簡単のため, 図 3 に示すように, 相 1 の中に半径  $R$  の相 2 の球が存在するときを考えよう. このとき, 等温条件にあり, 相間の物質のやりとりはないとする. もちろん, 重力の影響も無視する. このとき, 相 1 と相 2 の界面張力を  $\gamma$  とおくと系のヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー  $F$  は

$$F = F_1 + F_2 + 4\pi R^2 \gamma. \quad (19)$$

これより変化分を考えると,

$$dF = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + d(4\pi R^2 \gamma), \quad (20)$$

となる. 体積は全体で見ると保存するので  $dV_1 = -dV_2$  となる. 相 2 が図 3 に示すように球形であるため,  $V_2 = 4\pi R^3/3$  と書け,

$$\begin{aligned} dF &= (P_1 - P_2) dV_2 + d(4\pi R^2 \gamma) \\ &= (P_1 - P_2) 4\pi R^2 dR + 8\gamma \pi R dR. \end{aligned} \quad (21)$$



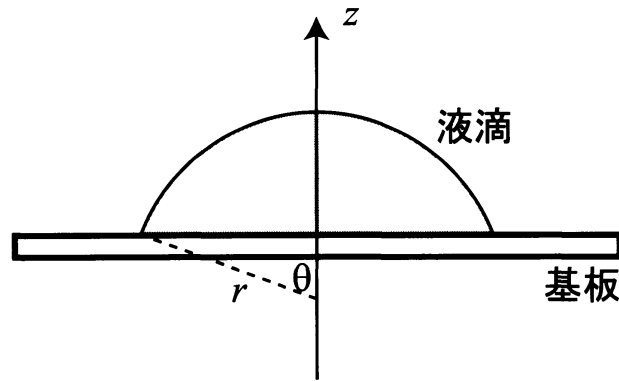


図 4: 固体基板上に置いた体積  $V_0$  の液滴。重力の影響が十分に小さいと考えると，形状は球の一部になる。

平衡状態では， $dR = 0$  とならないといけないので，

$$P_2 - P_1 = \frac{2\gamma}{R}. \quad (22)$$

となる。この関係式をラプラスの式と呼ぶ。このような圧力差は，界面が球面でなくても曲率を持つときに一般的に発生することが知られており，ある点での液滴の主曲率半径を  $R_1$ ,  $R_2$  とすると，

$$P_2 - P_1 = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (23)$$

となることが知られている<sup>9</sup>。

## 2.5 ヤングの式

三つの相が接している状況において，接触線（contact line）で界面がどのような角度（この角度のことを接触角（contact angle）と呼ぶ）で交わるかについて，ヤング（Young）の式が有名である。ヤングの式にも二通りの記述があり，3つの相すべてが液体または気体の場合と，3つのうち1つが固体であり，残りが液体または気体である場合である。これらの2つの場合についてそれぞれで考える。

### 3つの相のうち1相が固体で，残り2相が気体または液体の場合

図4のように有限の体積  $V_0$  の液滴が固体基板の上に置かれた状況について考えよう。固体基板と溶液，固体基板と気体，溶液と気体の界面張力は上と同様に  $\gamma_{ls}$ ,  $\gamma_{gs}$ ,  $\gamma_l$  とおく。今，

<sup>9</sup>この圧力差を分子的な視点から議論するとどうなるかとの質問を田中良巳博士よりいただいたが，それに対する完全な答えはまだ得られずにいる。圧力を考える際には平衡であることを前提としており，ある相の中に別の相の液滴が浮かんでいるような状態を考えると，同種粒子間の引力をが起源となって圧力が高くなっているとは言えるが，一般的にはどのように考えればよいのかは課題である。

重力の影響は考えないとする、界面はできるだけ小さくならうとするので液滴の形は球の一部となる。そこで、図4のように  $r$  と  $\theta$  を定義する。また、液滴の底面の半径は  $R$  とする。すなわち、

$$R = r \sin \theta. \quad (24)$$

このとき、液滴の体積  $V_0$  は  $r$ ,  $\theta$  を用いて次のようにあらわされる。ただし、 $(0 < \theta < \frac{\pi}{2})$  とする。

$$V_0 = \int_{r \cos \theta}^r \pi (\sqrt{r^2 - z^2})^2 dz = \frac{\pi}{3} r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta), \quad (25)$$

この液滴の底面積  $S$  は

$$S = \pi R^2, \quad (26)$$

球面部分の表面積  $S'$  は

$$S' = \int_0^\theta 2\pi r \sin \theta r d\theta = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta), \quad (27)$$

であるので、固体と気体の界面の面積を  $\tilde{S}$  とすると、系全体のエネルギーは

$$F = \gamma_s \tilde{S} + \gamma_{ls} S + \gamma_l S', \quad (28)$$

となる。

$$S + \tilde{S} = S_{\text{total}}, \quad (29)$$

であることから、

$$F = \gamma_s S_{\text{total}} + (\gamma_{ls} - \gamma_s) S + \gamma_l S', \quad (30)$$

と書ける。この  $F$  を拘束条件 (24), (25) のもとで最小化すればよい。ラグランジュ (Lagrange) の未定乗数法を用いて、

$$\begin{aligned} F = & \pi (\gamma_{ls} - \gamma_s) R^2 + 2\pi \gamma_l r^2 (1 - \cos \theta) \\ & + \lambda_1 (R - r \sin \theta) + \lambda_2 \left( \frac{\pi}{3} r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) - V_0 \right), \end{aligned} \quad (31)$$

とし、

$$\frac{d}{dR} F = 2\pi (\gamma_{ls} - \gamma_s) R + \lambda_1 = 0, \quad (32)$$

$$\frac{d}{dr} F = 4\pi \gamma_l r (1 - \cos \theta) - \lambda_1 \sin \theta + \lambda_2 \pi r^2 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = 0, \quad (33)$$

$$\frac{d}{d\theta} F = 2\pi \gamma_l r^2 \sin \theta - \lambda_1 r \cos \theta + \lambda_2 \pi r^3 \sin^3 \theta = 0, \quad (34)$$

と (24), (25) を連立させて解けばよい。ただし、 $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  は未定乗数である。まず  $\lambda_2$  を消去したのち、 $\lambda_1$  を求めると、

$$\lambda_1 = 2\pi \gamma_l r \sin \theta \cos \theta, \quad (35)$$

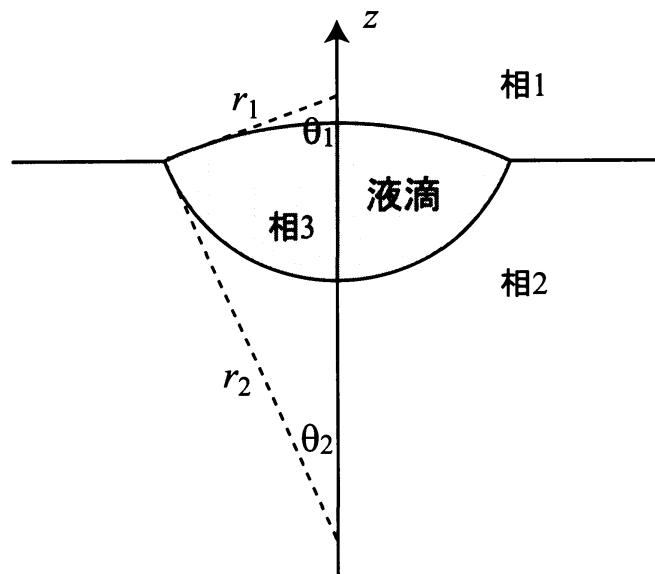


図 5: 水平な相 1 と相 2 の境界にある相 3 の体積  $V_0$  の液滴. 重力の影響が十分に小さいと考えると, 形状は球の一部を 2 つ足し合わせたような形になる.

となるので,

$$(\gamma_{ls} - \gamma_s) + \gamma_l \cos \theta = 0, \quad (36)$$

が得られる. これが 3 つの相のうち 1 相が固体で, 残り 2 相が気体または液体の場合のヤングの式である<sup>10</sup>.

### 3 つの相すべてが気体または液体の場合

次に, 3 つの相すべてが気体または液体の場合で, 相 1 と相 2 が無限に広い平面の界面を形成しており, その間にレンズ状に相 3 がある状態を考える. 重力の影響がないとすれば, 図 5 のように二つの球を合わせたものとして記述できる. 上と同様にして, 液滴の体積  $V_0$  を表わすと

$$V_0 = \frac{\pi}{3} r_1^3 (1 - \cos \theta_1)^2 (2 + \cos \theta_1) + \frac{\pi}{3} r_2^3 (1 - \cos \theta_2)^2 (2 + \cos \theta_2). \quad (37)$$

また, 相 1, 相 2, 相 3 が接触する三重線は円になるので, その半径を  $R$  とすると,

$$R = r_1 \sin \theta_1 = r_2 \sin \theta_2. \quad (38)$$

<sup>10</sup>ヤングの式は接触線にかかる横方向の力のつり合いとして考えても導くことができる. ただし, このとき界面に垂直な方向の力はどうなるのか, という議論については固体の弾性を考えなければいけない.

系全体のエネルギーは、それぞれの相の界面張力を  $\gamma_{12}$ ,  $\gamma_{23}$ ,  $\gamma_{13}$  とし、レンズの外側の界面の面積を  $\tilde{S}$  とおくと

$$F = \gamma_{12}\tilde{S} + 2\pi\gamma_{13}r_1^2(1 - \cos\theta_1) + 2\pi\gamma_{23}r_2^2(1 - \cos\theta_2), \quad (39)$$

と書ける。今、考えている平面全体の面積を  $S_{\text{total}}$  とすると、 $S_{\text{total}} = \tilde{S} + \pi R^2$  と書ける。エネルギーは定数を差し引きしてもかまわないので

$$F = -\gamma_{12}\pi R^2 + 2\pi\gamma_{13}r_1^2(1 - \cos\theta_1) + 2\pi\gamma_{23}r_2^2(1 - \cos\theta_2), \quad (40)$$

を式 (37), (38) の拘束条件のもとで最小にすればよい。ラグランジュの未定乗数法を用いて最小値を求める。

$$\begin{aligned} F = & -\gamma_{12}\pi R^2 + 2\pi\gamma_{13}r_1^2(1 - \cos\theta_1) + 2\pi\gamma_{23}r_2^2(1 - \cos\theta_2) \\ & + \lambda_1(R - r_1 \sin\theta_1) + \lambda_2(R - r_2 \sin\theta_2) \\ & + \lambda_3 \left[ \frac{\pi}{3}r_1^3(1 - \cos\theta_1)^2(2 + \cos\theta_1) + \frac{\pi}{3}r_2^3(1 - \cos\theta_2)^2(2 + \cos\theta_2) - V_0 \right], \end{aligned} \quad (41)$$

とし、

$$\frac{d}{dR}F = -2\pi\gamma_{12}R + \lambda_1 + \lambda_2 = 0, \quad (42)$$

$$\frac{d}{dr_1}F = 4\pi\gamma_{13}r_1(1 - \cos\theta_1) - \lambda_1 \sin\theta_1 + \lambda_3\pi r_1^2(1 - \cos\theta_1)^2(2 + \cos\theta_1) = 0, \quad (43)$$

$$\frac{d}{d\theta_1}F = 2\pi\gamma_{13}r_1^2 \sin\theta_1 - \lambda_1 r_1 \cos\theta_1 + \lambda_3\pi r_1^3 \sin^3\theta_1 = 0, \quad (44)$$

$$\frac{d}{dr_2}F = 4\pi\gamma_{23}r_2(1 - \cos\theta_2) - \lambda_2 \sin\theta_2 + \lambda_3\pi r_2^2(1 - \cos\theta_2)^2(2 + \cos\theta_2) = 0, \quad (45)$$

$$\frac{d}{d\theta_2}F = 2\pi\gamma_{23}r_2^2 \sin\theta_2 - \lambda_2 r_2 \cos\theta_2 + \lambda_3\pi r_2^3 \sin^3\theta_2 = 0, \quad (46)$$

と (24), (25) を連立させて解けばよい。ただし、 $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  は未定乗数である。まず  $\lambda_3$  を消去したのち、 $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  を求めると、

$$\lambda_1 = 2\pi\gamma_{13}r_1 \sin\theta_1 \cos\theta_1, \quad (47)$$

$$\lambda_2 = 2\pi\gamma_{23}r_2 \sin\theta_2 \cos\theta_2, \quad (48)$$

となるので、

$$\gamma_{12} = \gamma_{13} \cos\theta_1 + \gamma_{23} \cos\theta_2, \quad (49)$$

が得られる。また、得られた  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  を式 (44), (46) に代入すると、

$$\lambda_3 = \frac{2}{r_1}\gamma_{13} = \frac{2}{r_2}\gamma_{23}, \quad (50)$$

となる。これと、式 (38) によって、

$$\gamma_{12} \sin \theta_1 = \gamma_{13} \sin \theta_2, \quad (51)$$

が得られる。この二つの式 (49), (51) が 3 つの相すべてが液相または気相のときのヤングの式である<sup>11</sup>。また、これらの式からわかるように、

$$|\gamma_{13} - \gamma_{23}| < \gamma_{12} < \gamma_{13} + \gamma_{23}, \quad (52)$$

の時のみ、ヤングの式を満たす接触角  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  が存在できる。この範囲にない時には、完全濡れ状態、すなわち、相 1 と相 2 の界面に無限に相 3 が広がったり ( $\gamma_{12} < \gamma_{13} + \gamma_{23}$  の時)、あるいは相 3 が相 1 または相 2 の中で球を作る ( $|\gamma_{13} - \gamma_{23}| < \gamma_{12}$  の時)。

### 前進接触角、後退接触角

これまでの議論のように、3 相が接している界面においてはそれぞれの相の間の界面張力の大きさによって、接触角が決定される。ところが、実際に接触角を測定してみると必ずしも同じ 3 種の相を用いて測定しても同じ接触角にならないことが多い。特に固相/液相/気相や固相/液相/液相の接触角によく見られる。これは、接触線がピン止めされることにより、一般的には界面張力の大きさから決定される接触角にならない。実際にどのような接触角になるかは、接触線がどちらの側に移動しているかによって決まる場合が多い。一方が液体で一方が気体のとき、接触線が液体から気体の方向に動く際の接触角のことを前進接触角 (advancing contact angle)、逆の場合の接触角のことを後退接触角 (receding contact angle) と呼ぶ。それに対して、ヤングの法則から決定される接触角のことを平衡接触角 (equilibrium contact angle) と呼ぶ。一般的に前進接触角  $\theta_a$ 、後退接触角  $\theta_r$ 、平衡接触角  $\theta_e$  の間には

$$\theta_a > \theta_e > \theta_r, \quad (53)$$

の関係があると言われている。また、このような違いは固体基板表面の微小な凹凸、不均一性によるのではないかと考えられている。ドジャンらにより、ミクロに見た時には平衡接触角で記述できるがマクロに見ると界面に規則的な、あるいは不規則だが統計的に扱える凹凸があるとして、前進接触角、後退接触角がどう記述できるかという議論はなされている [1]。

## 3 非平衡系での界面張力

### 3.1 マランゴニ効果

界面張力が一様であるときには、これまでに述べてきた平衡系での界面張力の議論が成立する。ところが、界面張力が場所によって異なるときには、もはや平衡系での議論のみでは

<sup>11</sup>このヤングの式は、界面張力を三重線にかかる力としてベクトル的に表現したときの力のつりあいの式と等しい。

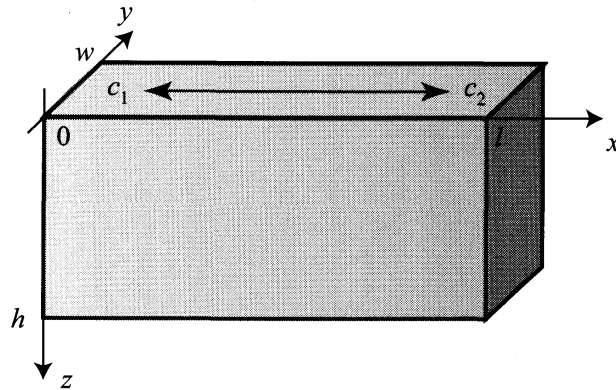


図 6: マランゴニ数の議論をする際に考えるモデル系.  $x$  軸方向にのみ濃度勾配があると考え.

不十分であり, さまざまな現象が現れる. その中でも非常に特徴的なものとして, マランゴニ効果 (Marangoni effect) が挙げられる [2]. これは, 界面張力の空間勾配により物質の流れが引き起こされることを示している. 界面張力は温度や濃度 (多成分系の場合) の関数であるので, 界面張力の空間勾配は, おもに温度勾配や濃度勾配によるものと考えられる. そのため, 温度勾配によるマランゴニ効果のことを熱マランゴニ効果 (thermal Marangoni effect), 濃度勾配によるマランゴニ効果のことを溶質マランゴニ効果 (solutal Marangoni effect) と呼ぶ. また, このような物質の流れのことをマランゴニ対流 (Marangoni convection) と呼ぶこともある. どの程度の温度勾配, あるいは濃度勾配ができた時に流れが発生するかを記述する無次元数としてマランゴニ数 (Marangoni number) が提案されている. 次項ではマランゴニ数について詳しく説明する.

### 3.2 マランゴニ数

これまでに述べたように, 界面張力により対流が引き起こされるかどうかの指標にマランゴニ数という無次元数がある. まずは溶質マランゴニ効果についてのマランゴニ数がどのような意味を持つのかを考える. 基本的には導出はほぼ同じであるが, その後に熱マランゴニ効果についても軽く触れる.

#### 溶質マランゴニ効果のマランゴニ数

今, 図 6 に示すような系を考える. その系は  $x$  軸方向にのみ濃度の勾配を持つとする. 両端 ( $x=0, \ell$ ) の濃度を  $c_1, c_2$  と固定すると, 定常状態では濃度プロファイルは線形となり,

$$c(x) = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{\ell} x, \quad (54)$$

となる。ここで、 $\Delta c \equiv c_2 - c_1$  と定義すれば

$$c(x) = c_1 + \frac{\Delta c}{\ell} x. \quad (55)$$

この濃度勾配に起因する拡散で運ばれる物質流  $J_{\text{diffusion}}$  はフィック (Fick) の法則より

$$J_{\text{diffusion}} = D \nabla c = D \frac{\Delta c}{\ell}, \quad (56)$$

である。ただし、 $D$  は拡散係数である。

濃度と界面張力の関係を線形であると仮定すると、界面張力も線形の勾配をもつと考えられる。すなわち、

$$\gamma(x) = \gamma_1 + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\ell} x. \quad (57)$$

この界面張力の勾配により流れが発生すると仮定する。微小面積  $\Delta x \Delta y$  にかかる界面張力由来の力は、その微小面積の両端にかかる力を向きを考えて足し合わせればよいので、

$$F_s = \Delta y \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\ell} \Delta x, \quad (58)$$

と書ける。界面張力は界面にのみ働くので、微小面積  $\Delta x \Delta y$  を底とする微小な直方体  $h \Delta x \Delta y$  に  $F_s$  だけの力が働いていると考えることもできる。よって単位体積あたりで考えると

$$f_s = \frac{F_s}{\Delta x \Delta y h} = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\ell h}, \quad (59)$$

となる。

これに対して、特徴的な流速が  $v$  のとき、粘性により単位体積あたりにかかる力は

$$f_v \sim \eta |\nabla^2 \mathbf{v}| \sim \frac{\eta v}{h^2}, \quad (60)$$

これらの力がバランスするような速度が実現すると考えると  $f_s = f_v$  より

$$v = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\eta \ell} h. \quad (61)$$

ここで濃度の界面張力に線形の関係を仮定する。すなわち

$$\gamma(c) = \alpha c + \gamma_0, \quad (62)$$

これにより、

$$v = \alpha \frac{c_2 - c_1}{\eta \ell} h = \frac{\alpha \Delta c h}{\eta \ell}, \quad (63)$$

とおける。この流れにより運ばれる物質流  $J_{\text{convection}}$  は

$$J_{\text{convection}} = v \Delta c = \frac{\alpha \Delta c^2 h}{\eta \ell}. \quad (64)$$

ここで、 $J_{\text{convection}}$  と  $J_{\text{diffusion}}$  の比が溶質マランゴニ効果についてのマランゴニ数である。すなわち、

$$\text{Ma} = \frac{J_{\text{convection}}}{J_{\text{diffusion}}} = \frac{\alpha h (\Delta c)^2}{\eta \ell} \frac{\ell}{D \Delta c} = \frac{\alpha \Delta c h}{D \eta}. \quad (65)$$

### 熱マランゴニ効果のマランゴニ数

今、図6に示すような系で、濃度勾配ではなく、 $x$ 軸方向の温度勾配を持つと考える。両端 ( $x = 0, \ell$ ) の温度を  $T_1, T_2$  と固定すると、定常状態では温度プロファイルは線形となり、

$$T(x) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ell}x, \quad (66)$$

となる。

ここで、熱拡散による熱の輸送についてはフーリエ (Fourier) の法則

$$J_q = -CD_T \nabla T, \quad (67)$$

が成立する。ただし、 $C$  は比熱、 $D_T$  は熱拡散定数。これによって、拡散による熱流  $J_{\text{diffusion}}$  は

$$J_{\text{diffusion}} = CD_T \frac{\Delta T}{\ell}, \quad (68)$$

である。ただし、 $\Delta T = T_2 - T_1$  と定義した。

一方、温度差に由来する界面張力勾配が引き起こす流れの典型的な速度  $v$  は、界面張力が温度の線形関数  $\gamma(T) = \alpha T + \beta$  であるとすれば、溶質マランゴニ効果と同様に

$$v = \alpha \frac{T_2 - T_1}{\eta \ell} h = \frac{\alpha \Delta T h}{\eta \ell}, \quad (69)$$

とできる。そのため、対流による熱流  $J_{\text{convection}}$  は

$$J_{\text{convection}} = vC\Delta T = \frac{\alpha C(\Delta T)^2 h}{\eta \ell}. \quad (70)$$

溶質マランゴニ効果と同じく、 $J_{\text{convection}}$  と  $J_{\text{diffusion}}$  の比が熱マランゴニ効果についてのマランゴニ数である。すなわち、

$$\text{Ma} = \frac{J_{\text{convection}}}{J_{\text{diffusion}}} = \frac{\alpha h C (\Delta T)^2}{\eta \ell} \frac{\ell}{CD_T \Delta T} = \frac{\alpha \Delta T h}{D_T \eta}. \quad (71)$$

### 3.3 流体力学と界面張力

界面張力を物理的に扱おうとすると、界面には実体がないのでニュートンの方程式などで扱うことはできない。もっともナイーブに考えると、界面とは液体と液体（あるいは液体と気体、液体と固体）の境界であるので、液体の運動を考えなければいけないことになる。そのため、界面の動的な現象を取り扱うには流体力学としての取り扱いがふさわしい。ここでは、液体を意識し、非圧縮流体すなわち、流速を  $\mathbf{v}$  として

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (72)$$



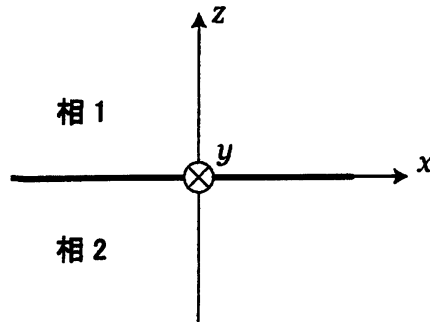


図 7: 相 1 と相 2 の間の平らな界面。界面に沿うように  $x$  軸,  $y$  軸を取り, 界面に垂直に  $z$  軸を取る。相 1 は  $z$  軸の正の側にあるとする。

を仮定し, 粘性流体としての取り扱いをする。粘性流体の基本方程式はナビエ・ストークス方程式 (Navier-Stokes equation) として知られている。

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{F}. \quad (73)$$

ただし,  $\rho$  は密度,  $\eta$  は粘性係数,  $P$  は圧力,  $\mathbf{F}$  は外力である。この方程式の構造を考えると, 左辺は単位体積あたりの運動量のラグランジュ (Lagrange) 微分, すなわち速度  $\mathbf{v}$  で移動する座標系での時間微分を静止座標系で表現した形である。一方, 外力  $\mathbf{F}$  がない時には右辺は,

$$-\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla \sigma. \quad (74)$$

ただし,  $\sigma$  は応力テンソルで

$$\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (75)$$

と書ける。 $\sigma_{ij}$  は  $j$  軸方向から入ってくる  $i$  方向の運動量と考えることができる。

一般には作用反作用の法則が成り立つので, ある面を横切って流れる運動量は値が等しく向きが逆である。ところが, 界面においてはこのバランスが成り立たない。流体力学的にはこれが界面張力の起源である。

今, 図 7 のような系を考えよう。相 1 と相 2 の間の平らな界面を考え, 界面に沿って  $x$  軸をとる。長さ  $\Delta x$  の微小長さの界面を考える。界面に直交する方向に  $z$  軸を取り, 今考える微小界面の幅は  $y$  軸方向に  $w$  であるとする。つまり,  $z = 0$  が界面である。この微小長さの両端の界面張力は  $\gamma$  と  $\gamma + \Delta\gamma$  であるとする。このとき, 界面張力によって微小界面に与えられる運動量は  $\Delta\gamma w \mathbf{e}_x$  である。界面は質量をもたないので, 界面に与えられる運動量の和は 0 にならなければならない。そのためには界面を構成している 2 つの流体と界面との間で運動量のやりとりをする必要がある。相 1 からこの界面を通して流れてくる  $x$  軸方向の運動量を  $p_x^{(1)}$ , 界面を通して相 2 に入ってくる  $x$  軸方向の運動量を  $p_x^{(2)}$  とおく。界面張力の

影響がなければ、界面を通して相1に入ってくる  $x$  軸方向の運動量はすべて相2から来たものなので、当然

$$p_x^{(1)} = -p_x^{(2)}, \quad (76)$$

が成立する。ところが界面があるときには界面に  $x$  軸方向の運動量を  $-\Delta\gamma w$  だけ与えなければならないので、

$$p_x^{(1)} = -p_x^{(2)} + \Delta\gamma w, \quad (77)$$

が成立しなければならない。今、相1がある側を  $z$  軸の正の方向だとすると、

$$p_x^{(1)} = -\sigma_{xz}^{(1)} \Big|_{z=0} w \Delta x, \quad (78)$$

$$p_x^{(2)} = \sigma_{xz}^{(2)} \Big|_{z=0} w \Delta x, \quad (79)$$

となる。よってまとめると、

$$\sigma_{xz}^{(2)} \Big|_{z=0} - \sigma_{xz}^{(1)} \Big|_{z=0} = \frac{\Delta\gamma}{\Delta x}, \quad (80)$$

となり、 $\Delta x \rightarrow 0$  の極限で

$$\sigma_{xz}^{(2)} \Big|_{z=0} - \sigma_{xz}^{(1)} \Big|_{z=0} = \frac{\partial\gamma}{\partial x}, \quad (81)$$

が言える。速度場を用いて書くと

$$\eta^{(2)} \frac{\partial v_x^{(2)}}{\partial z} \Big|_{z=0} - \eta^{(1)} \frac{\partial v_x^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial\gamma}{\partial x}, \quad (82)$$

と書ける。ただし、 $\eta^{(1)}$ 、 $\eta^{(2)}$  はそれぞれ1相、2相の粘性係数、 $v_x^{(1)}$ 、 $v_x^{(2)}$  はそれぞれ相1、相2の  $x$  軸方向の速度である。

片方の相(ここでは相2とする)が気体の時には、 $\eta^{(2)} \rightarrow 0$  として考えることができる。よって、

$$-\eta^{(1)} \frac{\partial v_x^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial\gamma}{\partial x}, \quad (83)$$

が得られる。また、一方の相(相2)が固体の時には、 $\eta^{(2)} \rightarrow \infty$  としてよい。よって固体表面の流速(たとえば粘着境界条件)が重要となり、式(82)は有効な境界条件とならない。すなわち、

$$\eta^{(2)} \frac{\partial v_x^{(2)}}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (84)$$

が不定となる。

界面での運動量保存の考えを使ってラプラス圧も議論できる。今、簡単のため界面張力は均一で  $\gamma$  であるとする。図8のような曲率を持つ微小な界面を考えたとき、界面の形状をローカルに

$$z = \frac{1}{2R_1} x^2 + \frac{1}{2R_2} y^2, \quad (85)$$

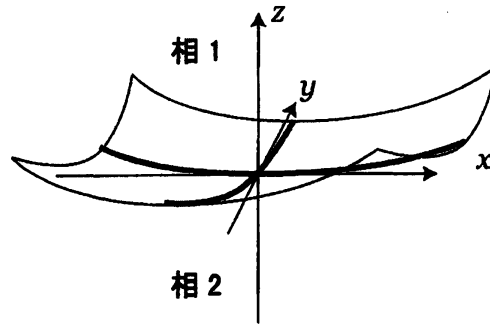


図 8: 相 1 と相 2 の間の曲率を持つ界面. 界面に沿うように  $x$  軸,  $y$  軸を取り, 界面に垂直に  $z$  軸を取る. うまく  $x$  軸,  $y$  軸を選ぶと, 近似的に界面の形を式 (85) のように表すことができる. 相 1 は  $z$  軸の正の側にあるとする.

と表すことができる. ただし,  $R_1, R_2$  は主曲率半径である. 今,  $\Delta x \Delta y$  の微小曲面, つまり,  $-\Delta x/2 \leq x \leq \Delta x/2$ ,  $-\Delta y/2 \leq y \leq \Delta y/2$  を考えると, その境界に働く  $x$  方向,  $y$  方向の運動量はバランスする. ところが,  $z$  方向に関しては,

$$p_z = \gamma \Delta y \frac{1/R_1}{1 + (1/R_1)^2} \Delta x + \gamma \Delta x \frac{1/R_2}{1 + (1/R_2)^2} \Delta y = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \gamma \Delta x \Delta y + O\left(\frac{1}{R_1^3}, \frac{1}{R_2^3}\right), \quad (86)$$

だけの運動量加わることになる. 今  $z$  軸の正の側が相 1, 負の側が相 2 であるとする.  $\Delta x \Delta y$  の界面から 1 相に入ってくる  $z$  軸方向の運動量を  $p_z^{(1)}$ , 界面から 2 相に入ってくる  $z$  軸方向の運動量を  $p_z^{(2)}$  であるとする. 当然界面張力の影響がなければ

$$p_z^{(1)} = -p_z^{(2)}, \quad (87)$$

である. ところが, 今回は曲率をもつために界面張力が微小界面に運動量を与える. それを打ち消すためには

$$p_z^{(1)} = -p_z^{(2)} + \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \gamma \Delta x \Delta y, \quad (88)$$

ここで

$$p_z^{(1)} = -\sigma_{zz}^{(1)} \Big|_{z=0} \Delta x \Delta y, \quad (89)$$

$$p_z^{(2)} = \sigma_{zz}^{(2)} \Big|_{z=0} \Delta x \Delta y, \quad (90)$$

であるので,

$$\sigma_{zz}^{(2)} \Big|_{z=0} - \sigma_{zz}^{(1)} \Big|_{z=0} = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \gamma, \quad (91)$$

とできる. あるいは圧力を使って書くと

$$-P^{(2)} + P^{(1)} = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \gamma, \quad (92)$$

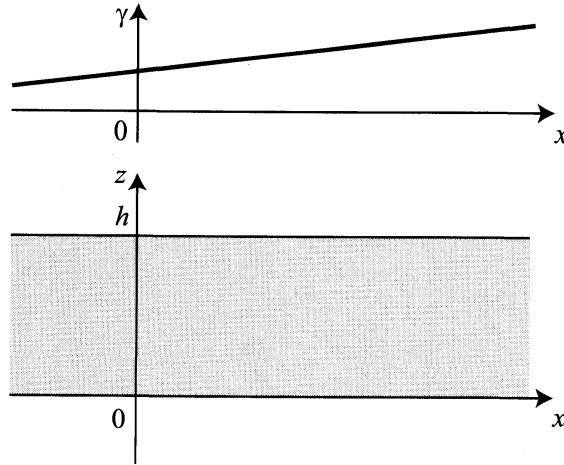


図 9: マランゴニ対流の議論をする際に考えるモデル系. 深さは  $h$  であり,  $xy$  平面が界面と平行になるように座標をとる. 界面は  $z = h$  で表される.  $x$  軸方向にのみ一定の界面張力勾配があり,  $y$  方向には一様であると仮定する.

となり, ラプラス圧の表式となる. 界面張力に勾配があったとしても, 式 (86) を考えると  $\Delta x$  や  $\Delta y$  の高次項になり, 最終的な結果には影響しない.

これらの考え方をまとめると, 一般的に

$$\sigma_{nn}^{(2)}|_{z=0} - \sigma_{nn}^{(1)}|_{z=0} = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \gamma, \quad (93)$$

$$\sigma_{tn}^{(2)}|_{z=0} - \sigma_{tn}^{(1)}|_{z=0} = \nabla_t \gamma, \quad (94)$$

と書くことができる [8, 9]. ただし, 添え字の  $n$  は法線方向を,  $t$  は接線方向を示し,  $\nabla_t$  は接線方向のみの勾配を取ることを意味する.

### 3.4 マランゴニ対流

もっとも簡単な場合については対流構造を解析的に求めることができる [8]. 界面において, 勾配が一定の界面張力が働くとし, 深さが  $h$  で無限に広い直方体の領域を考える. 図 9 のように界面張力の勾配がある方向を  $x$  とし, 深さ方向を  $z$ , それぞれに垂直な方向に  $y$  座標をとる. 非圧縮流体であると仮定すれば, Navier-Stokes 方程式

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (95)$$

に従う. ただし,  $\mathbf{v}$ ,  $P$  は流速と圧力であり,  $\rho$ ,  $\eta$  は流体の密度, 粘度である. 今,  $\mathbf{v} = v_x(z) \mathbf{e}_x$  の形の定常流を考えることとする. このとき式 (95) は,

$$-\frac{dP}{dz} + \eta \frac{d^2 v_x}{dz^2} = 0, \quad (96)$$

という線形方程式になる。いま、 $\frac{dP}{dz}$  は空間的に一定であると考えられるので  $K$  とおくと、この方程式の一般解は

$$v_x(z) = \frac{K}{2\eta} z^2 + C_1 z + C_2, \quad (97)$$

と表わすことができる。ただし、 $C_1, C_2$  は積分定数である。これらの積分定数は境界条件から定めなければならない。

今、容器の底面を  $z = 0$ 、界面を  $z = h$  としよう。容器の底面では、粘着境界条件、すなわち  $v_x|_{z=0} = 0$  が適用される。一方、界面においては、界面張力を考慮した式

$$\left. \frac{d\gamma}{dx} \right|_{z=h} = \eta \frac{dv_x}{dz}, \quad (98)$$

が適用される。ここでは、界面張力勾配は常に一定であるとしているので、 $\left. \frac{d\gamma}{dx} \right|_{z=h} = \Gamma_0$  とおく。さらに  $x$  方向を全体として考えた時に物質の輸送がないとすると

$$\int_0^h v_x(z) dz = 0. \quad (99)$$

$K$  を未知数としてこの境界条件を用いることにより流速場は

$$v_x(z) = \frac{3\Gamma_0}{4\eta h} z \left( z - \frac{2h}{3} \right), \quad (100)$$

が得られる。これをもとに界面での流速を計算すると

$$v_x|_{z=h} = \frac{\Gamma_0}{4\eta} h, \quad (101)$$

となる。これは、3.2節でオーダーエスティメーションで求めたもの(式(61))とオーダーは同じである<sup>12</sup>。

この枠組みで考えて、元の式に戻ると、

$$\frac{dP}{dz} = K = 2\eta \frac{3\Gamma_0}{4\eta h} = \frac{3\Gamma_0}{2h} = \frac{3}{2h} \left. \frac{d\gamma}{dx} \right|_{z=h}, \quad (102)$$

である。つまり界面張力に一樣な勾配があるということは仮に端に壁があるとする、壁を異なる力で引きつけることになる。そのため、壁の間にこれだけの圧力差が発生することとなる。たとえば重力場であれば、界面の変形を引き起こす要因にもなる。

---

<sup>12</sup> $\Gamma_0 = \left. \frac{d\gamma}{dx} \right|_{z=h}$  であるので、3.2節の記述では  $\Gamma_0 = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\ell}$ 。

## 4 まとめ

界面張力の定義，ラプラス圧，ヤングの法則，マランゴニ効果など界面張力にかかわる基本的な概念について，いろいろな視点からとりあげてきた．ここで取り上げたものは，時間変化せず平衡状態で考えられるものや，せいぜい平衡から線形の領域ですれ，定常状態などを仮定することにより得られるものである．

実際の世界を眺めるとダイナミックに界面張力が変化する現象が数多くある．また，界面形状自体が変化したり，界面での化学反応が起きたり，界面自体が生成，消滅するなどさまざまである．たとえば，昇華性の界面活性剤である樟腦の粒を水面に置くと，自発的に運動し続ける [10, 11, 12]．この樟腦粒を水面に固定した際には，マランゴニ対流が発生する [13] とともに，水面の界面張力が振動したり [14]，接触点近くの水面が振動する現象が見られる [15]．別の系では，アルコールの一種であるペンタノールの液滴をその飽和水溶液に浮かべると，変形や分裂，融合を繰り返しながら運動することも見出している [16]．界面活性剤水溶液中に油滴を沈めるたときに，底のガラス上を界面活性剤を取り込みながら這いまわる現象も観察される [17, 18]．化学反応と結合した系では，ベロソフ・ジャボチンスキー (Belousov-Zhabotinsky; BZ) 反応と呼ばれる化学振動反応の溶液を液滴にして油に浮かべた系で，化学反応に伴う界面張力変化が駆動力となって液滴が振動する様子も観察されている [19]．さらには，BZ 反応を用いて対流により物体を輸送する現象も報告された [20]．これらの現象はある程度は説明がついているが，そのダイナミックな振る舞いを完全に理解することはできていない．

今回のような議論が，上に示したようなダイナミックな現象についても適用できる，界面張力に関する新たな知見を得る手掛かりとなるのではないかと考えている．

## 謝辞

本原稿を書く上で重要な指摘をいただいた長山雅晴博士，田中良巳博士，田中ダン博士，義永那津人博士，武仲能子博士，住野豊博士，永井健博士，塩入一希氏に感謝いたします．本研究の一部は日本科学技術振興機構さきがけ，科学研究費補助金若手研究 (B)，ならびに財団法人 花王芸術・科学財団の援助によるものです．

## 参考文献

- [1] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, “Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves” (Springer, New York, 2004). 邦訳: 奥村剛 訳, 表面張力の物理学: しずく, あわ, みずたま, さざなみの世界 (吉岡書店, 2003).
- [2] L. E. Scriven and C. V. Sternling, *Nature*, **187**, 186 (1960).

- [3] 小野周, “表面張力” (共立出版, 1980).
- [4] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappl, “Physics and chemistry of interfaces” (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- [5] J. N. Israelachvili, “Intermolecular and surface forces”, (Academic Press, London, 1985). 邦訳: 近藤保, 大島広行 訳, 分子間力と表面力 (マグロウヒル出版, 1991) 第二版邦訳: (朝倉書店, 1996).
- [6] 吉田英生, 日本機械学会 2001 年度熱工学講演会講演論文 (2001).
- [7] 田中文彦, “ソフトマターのための熱力学” (裳華房, 2009).
- [8] A. A. Nepomnyashchy, M. G. Velarde, P. Colinet, “Interfacial phenomena and convection” (Chapman & Hall, Boca Raton, 2002).
- [9] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, “Fluid mechanics” (Pergamon Press, Oxford, 1959). 邦訳: 竹内均 訳, 流体力学 (東京図書, 1970).
- [10] S. Nakata, Y. Iguchi, S. Ose, M. Kuboyama, T. Ishii, and K. Yoshikawa, *Langmuir*, **13**, 4454 (1997).
- [11] Y. Hayashima, M. Nagayama, and S. Nakata, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5353 (2001).
- [12] M. Nagayama, S. Nakata, Y. Doi, and Y. Hayashima, *Physica D*, **194**, 151 (2004).
- [13] H. Kitahata, S. Hiromatsu, Y. Doi, S. Nakata, and M. R. Islam, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2409 (2004).
- [14] S. Nakata and S. Hiromatsu, *Colloid. Surf. A*, **224**, 157 (2003).
- [15] H. Kitahata, K. Kawata, Y. Sumino, and S. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 254 (2008).
- [16] K. Nagai, Y. Sumino, H. Kitahata, and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **71**, 065301 (2005).
- [17] Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 068301 (2005).
- [18] Y. Sumino, H. Kitahata, K. Yoshikawa, M. Nagayama, S.-i. M. Nomura, N. Magome, and Y. Mori, *Phys. Rev. E*, **72**, 041603 (2005).
- [19] H. Kitahata, R. Aihara, N. Magome, and K. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **116**, 5666 (2002).

- [20] T. Ichino, T. Asahi, H. Kitahata, N. Magome, K. Agladze, and K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. C*, **112** 3032 (2008).